:

### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-238997

(43) Date of publication of application: 21.09.1990

(51)Int.CI.

B42D 15/02 B42D 15/02 G09F 7/16

(21)Application number: 63-257225

(71)Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing:

14.10.1988

(72)Inventor: KOBAYASHI KAZUYUKI

HAYASHI SHUNICHI

# (54) THREE-DIMENSIONALLY PRINTED MATTER MADE OF SHAPE MEMORY POLYMER SHEET AND PRODUCTION THEREOF

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To make a conventional printing method available for printing and to form a sheet into various shapes without using a mechanical external force by a method wherein a projected and recessed shape corresponding to expression contents, e.g. patterns and characters, is prestored in a flat shape memory polymer sheet, and thereon the aforesaid expression contents are directly or indirectly printed.

CONSTITUTION: A shape memory polymer sheet is previously formed into a projected and recessed shape corresponding to specific expression contents, such as patterns, images, photographs, illustrations, and characters. This polymer sheet is heated at least the glass transition point of the polymer, but up to the molding temperature, thereby being deformed to be flat. Then, the polymer sheet keeping its shape is fixed by being cooled to a temperature lower than the glass transition point. The aforesaid expression contents are printed directly on the flat polymer sheet, or on a sheet with ductility and superior printability which is to be bonded on the polymer sheet. The flat polymer sheet recovers to the original projected and recessed shape by being heated to the glass transition point or higher. Thus, a three dimensionally printed matter having the projected and recessed shape corresponding to the expression contents can be obtained.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

① 特許出願公開

# ◎ 公開特許公報(A) 平2-238997

⑤Int. Cl. \*

證別記号 广内整理番号

每公開 平成2年(1990)9月21日

B 42 D 15/02

5 2 1 5 1 1 A 6548-2C 6548-2C

G 09 F 7/16

6548-2C 6422-5C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

49発明の名称

形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物及びその製造方法

②特 頭 昭63-257225

②出 頭 昭63(1988)10月14日

**加発明者** 小林

和之

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株

式会社名古屋機器製作所內

70発明者 林

俊 -

愛知県名古屋市中村区岩塚町字髙道1番地 三菱重工業株

式会社名古屋研究所内

勿出 願 人 三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

仍代 理 人 弁理士 内 田 明

外3名

#### 明相音

#### 1. 発明の名称

形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物 及びその製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 模様、図柄、写真、イラスト、文字等の表現内容に対応した凹凸形状を記憶する、平板状の形状記憶ポリマーシートの上に上記の扱明内容を直接印刷するか、展延性を有し、印刷性に優れたシートを張り付けた上に印刷するの特にしているのでは、印刷したシートをよりなる立体印刷物。

(2)模様、図柄、写真、イラスト、文字等の 扱現内容に対応した凹凸形状に形状記憶ポリマーシートを成形して接形状を記憶させ、次いで、 上記形状記憶ポリマーのガラス転移点以上で成 形温度以下の温度に加熱して、平板状に変形させ、その形状を保持した状態でガラス転移点以 下に冷却して固定化し、そして、その平板状の 形状記憶ポリマーシートの上に上記表現内容を直接印刷するか、展廷性を有し、印刷性に受れたシートを張り付けた上に印刷するか、又は、印刷したシートを張り付け、それから、呼びがラス転移点以上の温度に昇温して当初の形状に復帰させることを特徴とする形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、模様、図柄、写真、イラスト、文字の表現内容を印刷するとともに、 該表現内容に対応した凹凸形状を現出させた 形状記憶ポリマーシートの立体印刷物及びその 製造方法に関する。この立体印刷物は、広告用ブレート、各種環識、名刺、お面等広く利用することのできるものである。

#### (従来の技術)

印刷には数多くの手法が用いられているが、 いずれも版を介して表現内容に対応するインク のパターンを被印刷物上に転写する方式が採用 されている。被印刷物は、多くの場合平面か、 円柱状の回転ロール面でインクの転写を受ける。 鉛筆印刷、ピン印刷、アンブル印刷のような曲 面印刷においても、被印刷物は円柱状表面若し くはせいぜい六角柱表面であって、被印刷物の 形状に対応する版を用いる場合でもその形状は 簡単なものに限られ、複雑な形状においては転 写することが不可能であった。

他方、平面上に印刷した印刷物に凹凸形状を付与する方法もある。印刷物若しくは印刷物の保持体の材質、例えば、紙、ブラスチック、金属等により成形方法も異なるが、いずれも機械的外力により成形するもので、多くの場合は型も用いる。しかし、このような成形方法では、印刷面をキズ付けずに成形することは極めて難しい。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、形状記憶ポリマーシートを用いる ことにより、従来の印刷手法で印刷することが でき、機械的外力を用いずに多様の形状に成形

印刷するか、又は、印刷したシートを張り付け、 それから、再びガラス転移点以上の温度に昇温 して当初の形状に復帰させることを特徴とする 形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物の 製造方法である。

(作用)

本発明は、模様、図柄、写真、イラスト、文字等の表現内容に対応する凹凸形状を記憶する形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物に係る。

形状記憶ポリマーとは、当初の成形形状を記しており、その後、ポリマーのガラス転移点以上、成形温度未満の温度で変形を加え、その形状を保持した状態でガラス転移点以下まで冷切することにより、変形形状を固定化し、また、オラス転移点以上で成形形状を固定化し、面熱することにより、元の成形形状と成形形状を使いけることのできるものである。

本発明は、上記形状記憶ポリマーをシートと

することのできる立体印刷物及びその製造方法 を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(1)模様、図柄、写真、イラスト、 文字等の表現内容に対応した凹凸形状を記憶す る、平板状の形状記憶ポリマーシートの上に上 記の表現内容を直接印刷するか、展延性を有し、 印刷性に優れたシートを張り付けた上に印刷す るか、又は、印刷したシートを張り付けたこと を特徴とする形状記憶ポリマーシートよりなる 立体印刷物、及び、(2)模様、図柄、写真、イ ラスト、文字等の表現内容に対応した凹凸形状 に形状記憶ポリマーシートを成形して譲形状を 記憶させ、次いで、上記形状記憶ポリマーのガ ラス転移点以上で成形温度以下の温度に加熱し て、平板状に変形させ、その形状を保持した状 機でガラス転移点以下に冷却して固定化し、そ して、その平板状の形状記憶ポリマーシートの 上に上記表現内容を直接印刷するか、展延性を 有し、印刷性に優れたシートを張り付けた上に

して用いるもので、特定の表現内容に対応する 凹凸形状に予め成形する。この形状をポリマー シートは記憶する。ポリマーシートの成形は射 出成形等の通常のブラスチック成形法による。

このポリマーシートをポリマーのガラス転移 点以上で成形温度以下の温度に加熱して平板状 に変形し、その形状を保持した状態でガラス転 移点以下の温度まで冷却することにより固定す

次に、この平板状のボリマーシート上に行いて、この平板状のボリマーを性性を有いて、展廷性を有いて、の関性に優れたシートを引いて、の関性に優れた。の別にの関シートをは、の別にの関シートをは、の対したのであれば、をの対し、の対性や態を問わない。

このように、表現内容を印刷した平板状のポリマーシートは、ガラス伝移点以上に加熱することにより、当初の凹凸形状を回復し、表現内容に対応した凹凸形状の立体印刷物を得ることができる。

本発明の立体印刷物に使用することのできるポリマーとしては、形状記憶性を有し、ポリシートに印刷するとき、若しくのであれば、そのできれるものであれば、その種類を関わない。使用可能なポリマーとして系ポリマー、結晶性ジェン系ポリマー、カン系ポリマー等を挙げることができる。

その中でも、2官能のジイソシアネート、2 官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能 の額延及剤をモル比で2.00~1.10:1.00:1.00~ 0.10、好ましくは、1.80~1.20:1.00:0.80~0.20 で配合し、プレポリマー法により合成したポリ カレタンであって、ポリマーの末端には[ECO]

まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式でOCH-R-NCOと表記することができ、Rにはベンゼン頭を1、2個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2.4-トルエンジイソシアネート、イイージフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の4.4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

2官能のポリオールの例としては、一般式で HO-R'-08と表記することができ、R'にはペンゼン環を1、2個有するものと有しないもの、理能のよりオールに対して定能のポリオールに対を反応したいずれも使用可能であり、具体のとは、ポリプロピレングリコール、1.4-ブタングリコール、ポリエチレンオキサイド等を挙げることができる。 と [01]をほぼ等型含有し、 -50~60℃の範囲のガラス転移点及び 8~50重量%の結晶化度を有する 形状記憶ポリマーが成形性に優れているために、 特に楽している。

このポリマーは、末端に余利の [ICO]を実質的に含有しないので、関連な架橋を形成するアロファネート結合を避けることができ、加工性の自由度を有する可塑性鏡状ポリマーを得ることができる。また、適度の結晶化度を付与することにより、この鎖状ポリマーに対して必要とされる弾性率を付与することができる。

ここで、結晶化度は3~50重度%の範囲にあることが好ましい。結晶化度が3重量%以下とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が小さくなり、結晶化度が50重量%以上とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が高くなって、ガラス転移点前後±10℃の温度での弾性率の比が小さくなる。

このポリマーに使用可能な原料を次に例示するが、これに限定されるものではない。

活性水素基を含む 2 官能の額延長剤の例としては、一般式でHO-R\*-OHで表記することができ、R\*には (CH<sub>2</sub>) n基、ペンゼン環を1、2個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1.4-ブタングリコール、ピス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン、ピスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

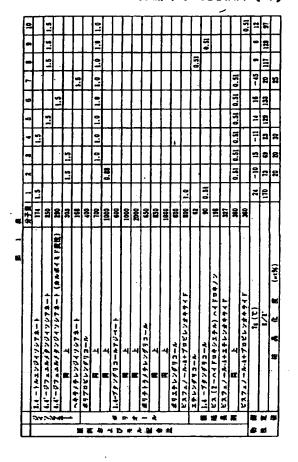
これらの原料から合成したポリウレタンは、 一般式で次のように表記することができる。 UOR'OCOHU(RHHCOOR'OCOHH) RNHCOOR'OCOHH-(RHBCOOROCOHB) RHHCOOR'CH

. a=1~16, n=0~16.

これらのポリウレタンの製造例を以下に示す。 イソシアネート成分とポリオール成分を第1表 に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、預延長剤を第1表の配合 で添加し、加熱することによりキュアリングを 難し、形状記憶ポリウレタンを得た。このポリ

### 特閒平2-238997(4)

ウレタンの基本的物性は下汲の通りである。表中のTgは、ガラス転移点(℃)を示し、E/E'は、(ガラス転移点より10℃低い温度における引張弾性率)/(ガラス転移点より10℃高い温度における引張弾性率)を示す。また、結晶化度(道量%)は、X線回折法により測定した。



1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	19	╁	1.13		I	T		I			-	-			I			I		I	1 0 H		I	-11 -45	2	ł
19   19   19   19   19   19   19   19	$\vdash$	H			1	+	╀	-		1-	ŀ	1	-	H	-	$\vdash$	1	$\vdash$	-	╀			+	1_	┢	$\vdash$
10   12   13   14   15   15   15   15   15   15   15	$\vdash$	L	1.35	-	-			=	✝								-				22.0			✝	H	
13   13   13   13   13   13   13   13	Н	L	_	1	ļ	-	L	1	L	L		-	L	L	L	L	-	L	L	L			L	┞	Н	
PAエンジイングアネート   13   13   13   13   13   14   15   15   15   15   15   15   15	Н	$\vdash$	_	$\vdash$	H	ŀ	H	Ξ	H	├	┝	-	ŀ	$\vdash$	-	=	-	-	H	$\vdash$	-	$\vdash$	H	Н	Н	
1.0mm   1.	21		11.5					-		L				L						0.51	-			-	8)	5
201 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Н		Н		_	_		Н		_	٠				٠	۰	-	_			1	_	Ļ	16	1111	-
14 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -	1-4	-	Н	L	<u>-</u>	-	-	4	9	9	2	2	-		2	•	_			-			֓֞֝֜֜֝֜֜֝֜֜֜֜֜֜֜֜֜֜֜֜֓֓֓֓֓֓֡			
ロインかせ ポコポータ 衛陽機能 部間機		4 - 1 をおンジインクアセート	・ピーリフェニルメチンジイソシアユート	こじージフェニルメタンジイソシアホート (カルボイ		へもきょきレンジインジアネート	#リブロビレングリコール		7 6	1.6-ブタングリコールアジベート			ポリテトラノ チレングリコール		7 H	おりエテレングリコール	ピスフェノール・3+プロピレンオキサイド	エチレングリコール	1.4 -7970 13-A	(3-14 ドロキシエチル)	ピスフェノール・カトエテレンオキサイド		ピスフェノール・4+プロピレンオキサイド	Ts (T.)	Ž	*

# 1 章 つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ	7.6	S 21 22 23 24 25 36 27 28 28 39	1.5 1.6 1.3 1.2	1.15 1.15 1.15 1.5 1.13				0.1	1.0 1.0				0 1:0	1:0	1.0 1		1.0 1.0 1.0			0.51 0.41 0.31 0.21	0.36 0.36 0.36 0.43 0.35 0.36			-18 -30 -38 8 23 25 31 19 19	33 18 40 33 100 125 140 125 164 101	25 25 25 25 15 15 10 15 15 15
2000/2004   20	-	£8	2.4 ートルスンジインジアポート	4.4'-07 a 2 2 9 2 0 4 7 2 7 4 - 1	もピーワフェスルタテンジインシアネート (カルボイミド教物)	4	16 つキラナチレンジインジアネート	おりプロピレングリコール	4	7	1.4-79793-8734-1	4	 1 よりテトラノテレングリコール	7		#リステレングリコール 60	ピスフェノール・6+プロピレンタキサイド 80	エチレングリコール	1.6 -792979-2	ピス (まーハイドロキシエチル) ハイドロキノン	ピスフェノール・ル・エテレンオキティド	4	ピスフェノール-4+プロピレンオキサイド 360	12 (1)	1/r	

	_	_	_		_	_						٠			_						-:;					
	9	1	-		L	ļ	I	Ι	Ι	Ι	Ι		ı		l	1	9		١	Ē		l	l	=	2	-
	A	T	1:	T	Τ	T	T	T	T	T	T	T	T	Τ	Γ	T	-		Γ	3	Γ	Г	Γ	Ę	2	-
	F		-		T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	-		5	•	T	T	Γ	×	ž	₽
	F	T	9	+-	t	t	t	9	t	r	t	t	t	t	t	t	f	2.5	ř	t	t	T	t	=	+-	2
	, n	۰	5	-	t	t	t	=	t	╁	┢	t	t	十	t	t	╀		┝	┢	H	H	┝	=	✝	=
	2	┞		1	╀	╀	╀	+-	┢	H	┞	╀	┝	╀	╀	╀	┝	1 0.31	H	┞	┞	┞	┞	⊢	를	Н
	Н	┞	Ξ	_	ŀ	╀	╀	=	-	L	L	L	L	L	L	L	L	5	Ц	L	L	L	L	Ë	≞	
	7	L	Ξ	L	L	L	L	Ξ	L	L	L	L	L	L	L	L	L	<u>-</u>	Ц	L	L	L	L	Ľ	2	믜
	я	Ξ	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	2	Ш		18'0		L		¤	₽	
	×		=			L		2														6.51		=	138	2
•	Ξ		2.5		Γ			=		Г	Г	Γ	Γ	Γ	Γ	Г						0.51		2	128	2
2	9.F.R	131	952	2	g	⊒	ŝ	8	800	8	8	82	3	3	8	2	g	73	2	<u> </u>	ш	380	92		П	٦
e e		Н	L	H	L		Ľ	Ĥ		L	Ľ	-	F	Ē	Ξ	F	-	Н	4	Ц	Ξ	Щ	_			
1 48 1		2.6 ートルエンジインシアホート	4.6 - リフェエルドサンジインシアホート	1.6 ージフェニルメタンジイソシアホート (カルボイミド変性)	4	へやチメチレンジインシアホート	#リアロビレングリコール	4	4	1.4-ブラングリコールアジベート	4	7	ボリチトラノチレングリコール	子 闄	र ⊌	ありはサンングリコード	ピスフェノール・4+プロピレンナキティド	ムチャングランール	1.4 -7920 3-1	なみ (フーハイドロキシエチル) ハイドロキノン	<b>ピスフェノール-1+エチレンオキテイド</b>	4	ピスフェノール-4+プロピレンオキティア	16 (1)		(X:-) W 12 W (*:X)
F	-	).A.	.~.	**	_	1	_	_	_	_	-	*	_	4		_	1	_	_		* (	Ē	4	_	×	
L					_	_		-	4	Þ		~	_	•	#			_			_	_		8 :	_	ز

的 5 Cでに加熱し、平板の間に置いて加圧し、が ラス転移点より低い約 2 Cでに冷却して平面状に 固定化させた。それから、平面状のシート!の 上に、上記の立体形状と位置を合わせて、第2 図のようにキャラクタ 2 の印刷物 3 を印刷した。 その後、ガラス 転移点より高い約 5 Cでに加熱 して当初のキャラクタの立体形状を回復させて 第3 図のようなレリーフを完成させた。 (発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用することにより、平面状に変形させたシート上に従来の印刷法で所定の印刷を行うことができ、その後、抜シートに予め記憶させた立体形状に復帰させることにより、簡単に立体印刷物を得ることができた。
イ・図面の簡単な説明

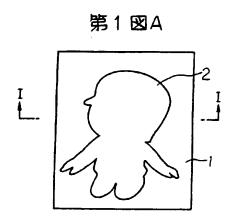
第1~3 図は本発明の立体印刷物の作成手順 を説明するための図であり、 A は各図の平面図 を、B は A 中の矢視断面図である。

#### (実施例)

第3図に示すキャラクタを、本発明の立体印刷物の製造方法によりレリーフに作成した。第1図はキャラクタの形状を記位させたポリマーシートであり、同図Aは該シートの平面図である。第2図は第1図のシートを平面化した上にキャラクタを印刷した状態を示した図である。第3図は印刷は同図AのI-I断面図である。第3図は印刷は回図を示した図であり、同図Aは平面図、同図と示した図であり、同図Aは平面図、同図と示した図である。

ここで使用するシート1は、第1表のサンプル No. 28の原料配合でプレポリマー法により合成したポリマー (Tg=35)を用い、厚さ 3 mmのシートを押出成形法で作成し、A 4 判にカットした後、該シート 1 の融点より高い約 180℃に加熱し、第1 図のキャラクタの形状の型の上で成形して、該立体形状を記憶させた。

次いで、該シートーをガラス転移点より高い





# 特閒平2-238997(6)

